

УДК 537.635; 537.611.2  
PACS 76.20.+q, 75.78.Cd

## Классические модели ЯМР спектра

К. Б. Циберкин, Т. С. Белозерова, В. К. Хеннер

Пермский государственный национальный исследовательский университет  
614990, Пермь, ул. Букирева, 15  
email: kbtsiberkin@psu.ru

Рассматривается формирование дипольного спектра ЯМР в системе спинов, находящейся в сильном постоянном и однородном магнитном поле. На базе классического подхода выполнено численное моделирование динамики системы 125 магнитных моментов, расположенных в узлах куба  $5 \times 5 \times 5$ . При численном моделировании отклика системы на скачок внешнего поля происходят спад свободной индукции за время спин-спиновой релаксации и скачок продольной компоненты намагниченности. В Фурье спектрах сигналов намагниченности наблюдаются пики вблизи ларморовской, а также нулевой и удвоенной ларморовской частоты, что находится в полном соответствии с квантовой теорией магнитного резонанса. На основе квантово-механических уравнений динамики спиновых отклонений от состояния насыщения построена система нелинейных уравнений, описывающих намагниченность сплошной среды с учётом несекулярных слагаемых в гамильтониане дипольного взаимодействия. Полученные уравнения допускают решение в виде стоячих монохроматических волн намагниченности. При этом воспроизводятся три основных пика в структуре спектра ЯМР.

**Ключевые слова:** дипольное взаимодействие; ядерный магнитный резонанс; сплошная среда

*Поступила в редакцию 14.03.2018; принята к опубликованию 21.03.2018*

## Classical models of NMR spectrum

K. B. Tsiberkin, T. S. Belozerova, V. K. Henner

Perm State University  
Bukireva St. 15, 614990, Perm, Russia  
email: kbtsiberkin@psu.ru

NMR dipolar spectrum formation is considered for spin system under strong constant and uniform magnetic field. Numerical simulation of system dynamics uses 125 magnetic moments are in cube  $5 \times 5 \times 5$ . The response on jump of longitudinal external field is simulated. Free induction decay lasts during spin-spin relaxation time, while the longitudinal magnetization also jumps. Fourier spectra of magnetization signals include the peaks near zero, Larmor and double-Larmor frequencies. It corresponds well with the quantum theory of magnetic resonance. The Heisenberg equations for spin deviation from saturation state are transformed into continuum magnetization equations. It takes into account the non-secular terms in dipolar Hamiltonian. Final nonlinear system permits the standing monochromatic wave solution. It also reproduces three main peaks in NMR spectrum.

**Keywords:** dipolar interaction; nuclear magnetic resonance; continuous medium

*Received 14.03.2018; accepted 21.03.2018*

doi: 10.17072/1994-3598-2018-2-13-19

## 1. Введение

Различные физические механизмы формирования магниторезонансного спектра подробно описаны в литературе [1,2]. Одним из наиболее существенных является дипольное взаимодействие магнитных моментов в веществе. Оно определяет уширение основных спектральных линий, время поперечной магнитной релаксации и ответственно за формирование тонкой структуры спектра [3]

Квантовая теория этих явлений определяет сигналы спада свободной индукции, наблюдаемые при воздействии на систему импульсных магнитных полей, как автокорреляционные функции компонент намагниченности. Их прямое вычисление в большинстве случаев невозможно, поэтому широко используются приближённые методы [1]. Анализ на базе прямых численных подходов затруднён ввиду крайне большого объёма памяти, требуемого для представления матриц гамильтониана и состояний системы (для  $N$  спинов  $1/2$  размерность матриц равна  $2^N \times 2^N$ ), и даже на современном оборудовании доступен только для систем размером порядка десятков магнитных моментов [4].

В связи с этим актуально построение классических моделей динамики спиновых систем, которые воспроизводят основные особенности спектров ЯМР. Работа с такими моделями не сопряжена со значительными вычислительными затратами. Эффективность классических моделей неоднократно подтверждена при решении разнообразных задач [5–7]. В работе [8] сформулирован принцип соответствия между квантовым и классическим описанием, что даёт фундаментальное обоснование применимости классического описания для задач спиновой динамики. Альтернативным подходом к построению уравнений спиновой динамики является вторичное квантование. При введении новых операторов спиновых отклонений удаётся упростить структуру гамильтониана и получить систему уравнений Гейзенберга, возможно, более простую, чем уравнения непосредственно для компонент спинов [9].

Переход к пределу сплошной среды, который может быть выполнен разнообразными способами, преобразует задачу к системе классических уравнений для компонент намагниченности, подобную по структуре уравнениям Ландау–Лифшица и их расширениям. Она может быть исследована методами теории колебаний [10].

Серьёзным вопросом в формировании спектров ЯМР является учёт вклада несекулярной части гамильтониана, не коммутирующей с оператором зеемановской энергии. Обычно ей пренебрегают ввиду слабости отклика относительно сигнала на ларморовской частоте. В данной работе демонстрируется важность учёта несекулярных членов. Проведено численное моделирование динамики системы классических магнитных моментов на ку-

бической решётке и показано, что в Фурье-спектрах сигналов намагниченности решётки имеются выраженные пики вблизи нулевой и удвоенной ларморовской частоты. Получена система уравнений для намагниченности сплошной среды, также воспроизводящая дополнительные компоненты спектра в аналитическом решении.

## 2. Поглощение на неосновных частотах

Рассматривается изолированная система спиновых магнитных моментов во внешнем магнитном поле, гамильтониан которой включает зеемановскую и дипольную части [1,2]:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\hbar\gamma \sum_k H_0 \hat{S}_k^\alpha + \frac{\hbar^2 \gamma^2}{2} \sum_{j \neq k} D_{jk}^{\alpha\beta} \hat{S}_j^\alpha \hat{S}_k^\beta, \quad (2.1)$$

где  $H_0$  – постоянное внешнее поле, задающее ось  $z$  ( $\mathbf{H}_0 = \{0, 0, H_0\}$ ),  $S$  – операторы спина,  $\gamma$  – гиромагнитное отношение, а тензор  $\mathbf{D}$  задаёт дипольный характер межчастичного взаимодействия:

$$D_{jk}^{\alpha\beta} = \frac{\delta_{\alpha\beta}}{r_{jk}^3} - \frac{3r_{jk}^\alpha r_{jk}^\beta}{r_{jk}^5}. \quad (2.2)$$

Латинские индексы нумеруют отдельные узлы решётки, а греческие – обозначают пространственные координаты (по парным индексам подразумевается суммирование). Спин-решёточное взаимодействие достаточно слабое, чтобы времена, на которых проводится моделирование, были значительно меньше времени продольной релаксации.

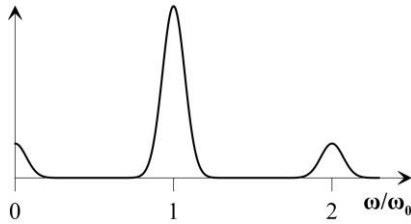
Следуя общепринятому подходу, от пространственных компонент операторов спина удобно перейти к циклическим, что позволяет представить дипольную часть гамильтониана (2.1) в форме

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{\hbar^2 \gamma^2}{a_0^3} (A + B + C + D + E + F), \quad (2.3)$$

где  $a_0$  – постоянная решётки,

$$\begin{aligned} A &= \sum_{j \neq k} \frac{1 - 3 \cos^2 \theta_{jk}}{d_{jk}^3} \hat{S}_j^z \hat{S}_k^z \equiv \sum_{j \neq k} a_{jk} \hat{S}_j^z \hat{S}_k^z, \\ B &= -\frac{1}{4} \sum_{j \neq k} \frac{1 - 3 \cos^2 \theta_{jk}}{d_{jk}^3} (\hat{S}_j^+ \hat{S}_k^- + \hat{S}_j^- \hat{S}_k^+) = \\ &= -\frac{1}{4} \sum_{j \neq k} a_{jk} (\hat{S}_j^+ \hat{S}_k^- + \hat{S}_j^- \hat{S}_k^+), \\ C &= -\frac{3}{2} \sum_{j \neq k} (\hat{S}_j^+ \hat{S}_k^z + \hat{S}_j^z \hat{S}_k^-) \sin \theta_{jk} \cos \theta_{jk} e^{-i\varphi_{jk}} \equiv (2.4) \\ &= \sum_{j \neq k} c_{jk} (\hat{S}_j^+ \hat{S}_k^z + \hat{S}_j^z \hat{S}_k^-), \\ E &= -\frac{3}{4} \sum_{j \neq k} \hat{S}_j^+ \hat{S}_k^- \sin^2 \theta_{jk} e^{-2i\varphi_{jk}} = \sum_{j \neq k} b_{jk} \hat{S}_j^+ \hat{S}_k^-, \\ D &= C^\dagger, \quad F = E^\dagger. \end{aligned}$$

Слагаемые  $A$  и  $B$  коммутируют с зеемановской частью (2.1) и входят в секулярную часть гамильтониана; остальные таким свойством не обладают и формируют несекулярную часть.



**Рис. 1.** Схематическое изображение спектра поглощения спиновой системы с дипольным взаимодействием

Хорошо известно, что секулярные члены определяют сильный отклик на ларморовской частоте  $\omega_0$  в спектре поглощения системы, тогда как несекулярные слагаемые приводят к возникновению двух слабых пиков поглощения вблизи частот 0 и  $2\omega_0$  (рис. 1). Несекулярные члены, таким образом, определяют существенные нелинейные взаимодействия в системе магнитных моментов, тогда как секулярные определяют только дипольное уширение главной спектральной линии. Аналогичной будет и структура спектра при возмущениях внешнего поля, обладающих широким спектром – скачках величины поля или коротких импульсах.

Незначительный вклад дополнительных пиков в общий спектр часто позволяет пренебречь несекулярными членами [1, 2], но вполне возможны ситуации, когда их эффект становится значительным. Например, в одномерной цепочке магнитных моментов при ориентировании её относительно поля под углом

$$\theta_{magic} = \pm \arccos \frac{1}{\sqrt{3}} \quad (2.5)$$

коэффициенты  $A$  и  $B$  равны 0 (см. (2.4)), и за динамику системы отвечает только несекулярная часть. При описании простой кубической решётки и ориентировании магнитного поля вдоль главной пространственной диагонали элементарной ячейки зачисляются секулярные члены для первых ближайших соседей, что также делает выраженным вклад несекулярных слагаемых.

### 3. Численное моделирование спиновой системы

На основании принципа соответствия, описанного в [8], моделирование динамики спиновой системы выполняется на базе уравнений для классических магнитных моментов. Эволюция компонент магнитного момента на конкретном узле решётки определяется его прецессией в эффективном поле, создаваемом внешним полем и влиянием остальных магнитных моментов:

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{\mu}}_j &= \gamma \mathbf{\mu}_j \times (\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_j), \\ H_j^\alpha &= -\sum_k D_{jk}^{\alpha\beta} \mu_k^\beta, \end{aligned} \quad (3.1)$$

где  $\mathbf{\mu}$  – вектор магнитного момента (его абсолютная величина равна  $\mu = h\gamma S$ ). Удобно ввести безразмерные переменные:

$$\frac{\mathbf{H}_j}{H_0} = p_d \mathbf{h}_j, \quad \mathbf{e}_j = \frac{\mathbf{\mu}_j}{\mu}, \quad t_d = p_d \omega_0 t, \quad p_d = \frac{h\gamma}{H_0 a_0^3},$$

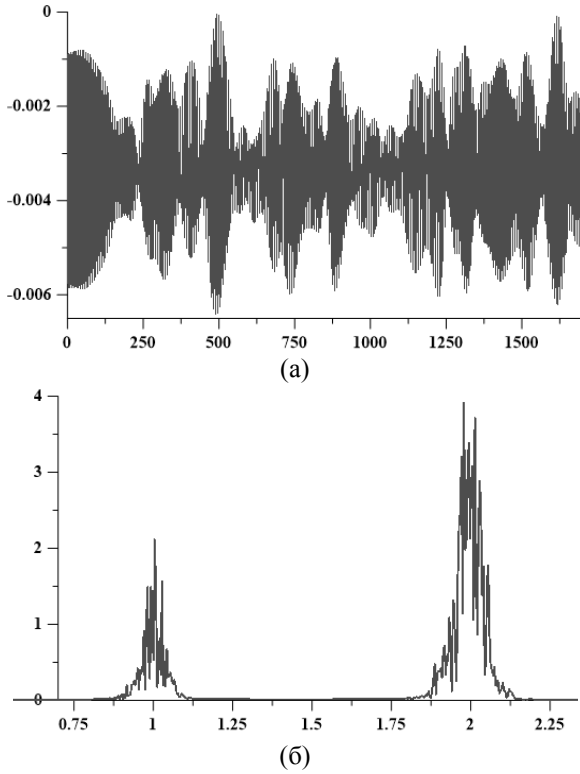
где  $\omega_0 = \gamma H_0$  – ларморовская частота,  $t_d$  – характерное время изменения намагниченности благодаря дипольному взаимодействию. Параметр  $p_d$  определяет относительную интенсивность дипольного взаимодействия в единицах зеемановской энергии. Уравнения (в компонентах) принимают следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{de_j^x}{dt_d} &= \frac{e_j^y}{p_d} + h_j^z e_j^y - h_j^z e_j^y, \\ \frac{de_j^y}{dt_d} &= -\frac{e_j^x}{p_d} + h_j^x e_j^z - h_j^x e_j^z, \\ \frac{de_j^z}{dt_d} &= h_j^y e_j^x - h_j^y e_j^x. \end{aligned} \quad (3.2)$$

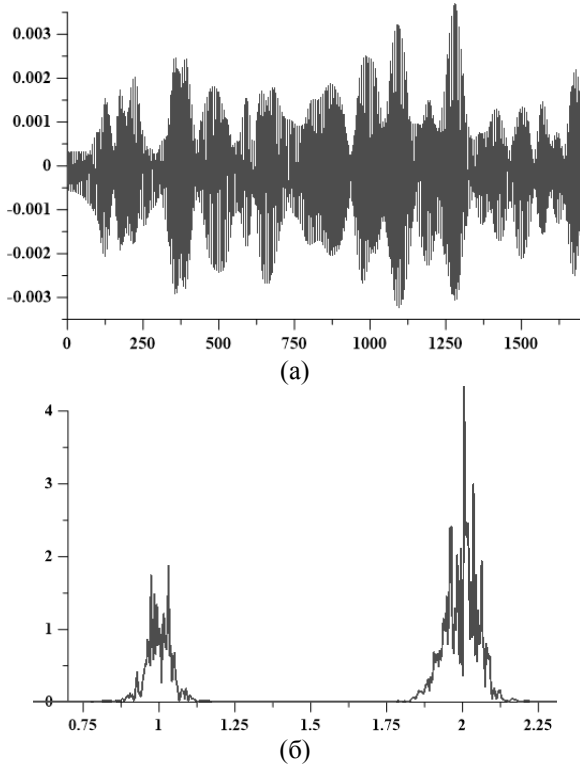
Система (3.2) решается численно методом Дорманда–Прайса с адаптивным шагом, поддерживающим относительную точность на уровне  $10^{-8}$  [11]. На каждом шаге по времени производится пересчёт эффективного поля  $\mathbf{h}$  в соответствии с текущим состоянием всех магнитных моментов.

Выполнена серия расчётов эволюции системы магнитных моментов, расположенных в узлах ограниченной кубической решётки размером  $5 \times 5 \times 5$ . Расчёт производится с учётом всех парных взаимодействий в пределах системы. В выражении для эффективного поля (3.1) удерживаются как секулярные, так и несекулярные слагаемые. В начальный момент времени ориентации моментов распределены случайным образом так, чтобы поперечная намагниченность была равна заданному значению. Продольная намагниченность приобретает некоторое среднее значение, вокруг которого и совершает колебания в дальнейшем.

На рис. 2, а показана типичная картина эволюции продольной намагниченности системы при начальной поперечной поляризации 0.1, на рис. 2, б показан Фурье-спектр сигнала. На рис. 3 изображены те же зависимости, рассчитанные в случае начальной поперечной поляризации 0.9. Моделирование показывает, что зеемановская часть гамильтониана не вносит вклада в динамику продольной намагниченности. Поэтому на её спектрах (рис. 2, 3) пик на частоте  $2\omega_0$  оказывается соизмерим с пиком на ларморовской. Спектр полной энергии системы полностью соответствует рис. 1.



**Рис. 2.** Динамика спиновой системы при начальной поперечной поляризации 0.1: а – продольная намагниченность; б – Фурье-спектр намагниченности



**Рис. 3.** Динамика спиновой системы при начальной поперечной поляризации 0.9: а – продольная намагниченность; б – Фурье-спектр намагниченности

Нерегулярная динамика продольной намагниченности обусловлена неравновесностью начального состояния. Колебания происходят вокруг фиксированного среднего значения, соответствующего термодинамическому равновесию. Видно, что помимо главного пика на ларморовской частоте на спектрах оказываются выраженными и дополнительные пики удвоенной частоты, что свидетельствует о значимом вкладе несекулярных слагаемых в динамику системы. При их исключении в спектре остаётся только пик на ларморовской частоте, а дипольная энергия перестаёт зависеть от времени. Поперечная компонента намагниченности при этом имеет только одну главную компоненту в спектре вблизи ларморовской частоты. Качественно динамика системы не изменяется и при высоких начальных поперечных поляризациях вплоть до состояния насыщения.

#### 4. Предел сплошной среды

Для спиновой системы, пребывающей вблизи состояния насыщения, когда все моменты ориентированы вдоль постоянного внешнего поля, в пределе сплошной среды доступно аналитическое описание полной структуры спектра.

Определим на узлах решётки бозевские операторы рождения ( $\beta^\dagger$ ) и уничтожения ( $\beta$ ) спиновых отклонений от равновесной ориентации [9, 12, 13]:

$$\begin{aligned}
 n_j &= S - m_j, \\
 \beta_j^\dagger |n_j\rangle &= \sqrt{n_j + 1} |n_j + 1\rangle, \\
 \beta_j |n_j\rangle &= \sqrt{n_j} |n_j - 1\rangle, \\
 \hat{n}_j |n_j\rangle &= n_j |n_j\rangle, \quad \hat{n}_j = \beta_j^\dagger \beta_j, \\
 [\beta_j, \beta_k^\dagger] &= \delta_{jk}, \\
 [\beta_j, \beta_k] &= [\beta_j^\dagger, \beta_k^\dagger] = 0,
 \end{aligned} \tag{4.1}$$

где  $m_j$  – проекция спинового момента на направление магнитного поля,  $\hat{n}_j$  – оператор числа спиновых отклонений на узле  $j$ . Проекция момента на направление поля изменяется в пределах от  $-S$  до  $+S$ , что соответствует изменению числа спиновых отклонений от 0 до  $2S + 1$ .

С применением преобразования Дайсона–Малева [12, 13] продольная и линеаризованные циклические компоненты спина в терминах  $\beta$  записываются следующим образом:

$$\begin{aligned}
 S_j^z &= S - \beta_j^\dagger \beta_j, \\
 S_j^+ &\approx \sqrt{2S} \beta_j, \quad S_j^- \approx \sqrt{2S} \beta_j^\dagger \left( 1 - \frac{1}{2S} \beta_j^\dagger \beta_j \right).
 \end{aligned} \tag{4.2}$$

С учётом этого гамильтониан (2.1) преобразуется к виду:

$$\begin{aligned}
 \frac{\hat{\mathcal{H}}}{\hbar\omega_0} &\approx -\sum_j \beta_j^\dagger \beta_j - \\
 &-\frac{p_d}{2} \sum_{j \neq k} a_{jk} \left[ 2S\beta_j^\dagger \beta_j + S\beta_j^\dagger \beta_k - \right. \\
 &\left. - \left( \beta_j^\dagger \beta_k^\dagger \beta_j \beta_k + \frac{1}{2} \beta_j^\dagger \beta_j^\dagger \beta_j \beta_k \right) \right] - \\
 &- Sp_d \sum_{j \neq k} \left( b_{jk} \beta_j \beta_k + b_{jk}^* \beta_j^\dagger \beta_k^\dagger \right) + \\
 &+ 2p_d \sqrt{2S} \sum_{j \neq k} \left[ c_{jk} \left( S\beta_j - \beta_k^\dagger \beta_j \beta_k \right) + \right. \\
 &\left. + c_{jk}^* \left( S\beta_j^\dagger + \beta_j^\dagger \beta_k^\dagger \beta_k - \frac{1}{2} \beta_j^\dagger \beta_j^\dagger \beta_j \right) \right].
 \end{aligned} \quad (4.3)$$

Выражение (4.3) дано в нормализованном виде, при этом в нём пренебрегли слагаемыми типа  $\beta^\dagger \beta^\dagger \beta^\dagger \beta$ . В дальнейшем будем рассматривать систему с простой кубической решёткой в магнитном поле, ориентированном вдоль кристаллографической оси [100]. При этом  $c_{jk} = 0$ , и исключается вклад слагаемых первого и третьего порядков.

Эволюция относящихся к узлу  $p$  операторов  $\beta_p$ ,  $\beta_p^\dagger$  и  $n_p$  даётся уравнением Гейзенберга, которое может быть получено для каждого из них на основе коммутационных соотношений (4.1):

$$i \frac{da_p}{dt} = [a_p, \hat{\mathcal{H}}], \quad a_p = \beta_p, \beta_p^\dagger, n_p. \quad (4.4)$$

Явный вид уравнений для  $\beta_p$  и  $n_p$  с сохранением слагаемых не выше второго порядка:

$$\begin{aligned}
 i \frac{d\beta_p}{dt} &= \beta_p - \frac{p_d}{2} \sum_{p \neq j} a_{pj} \left( 2S\beta_p + S\beta_j \right) - \\
 &- 2Sp_d \sum_{p \neq j} b_{pj}^* \beta_j^\dagger + \\
 &+ \frac{p_d}{2} \sum_{p \neq j} a_{pj} \left( 2\beta_j^\dagger \beta_j \beta_p + \beta_p^\dagger \beta_p \beta_j \right),
 \end{aligned} \quad (4.5)$$

$$\begin{aligned}
 i \frac{dn_p}{dt} &= \frac{Sp_d}{2} \sum_{p \neq j} a_{pj} \left( \beta_j^\dagger \beta_p - \beta_p^\dagger \beta_j \right) + \\
 &+ Sp_d \sum_{p \neq j} \left( b_{pj} \beta_p \beta_j + b_{pj}^* \beta_p^\dagger \beta_j^\dagger \right).
 \end{aligned} \quad (4.6)$$

Время приведено к ларморовским единицам  $[t] = \omega_0^{-1}$ .

Выполним переход к сплошной среде, что формально даётся пределом  $a_0 \rightarrow 0$ . При этом от операторов спиновых отклонений происходит также переход к компонентам классической намагниченности сплошной среды. Ограничимся также учётом только первых ближайших соседей при суммировании. Для операторов на узлах, соседних с узлом  $p$ , справедливо разложение в ряд Тейлора [14]:

$$\begin{aligned}
 \beta_j &= \beta(x_j) = \beta(x_p \pm a_0) = \\
 &= \beta(x_p) \pm a_0 \left. \frac{\partial \beta}{\partial x} \right|_{x=x_p} + \frac{a_0^2}{2} \left. \frac{\partial^2 \beta}{\partial x^2} \right|_{x=x_p} + \dots
 \end{aligned} \quad (4.7)$$

Подстановка разложений типа (4.7) в (4.5) и (4.6) позволяет записать систему нелинейных уравнений в частных производных для компонент намагниченности кристалла.

Выделив мнимую и вещественную части в (4.5), получим независимые уравнения для поперечных компонент намагниченности:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial M^x}{\partial t} &= M^y - p_d \left( \frac{S}{2} + M^z \right) \hat{L} M^y + \\
 &+ p_d M^y \hat{L} M^z - \frac{3}{2} Sp_d \hat{D} M^y,
 \end{aligned} \quad (4.8)$$

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial M^y}{\partial t} &= -M^x + p_d \left( \frac{S}{2} + M^z \right) \hat{L} M^x - \\
 &- p_d M^x \hat{L} M^z - \frac{3}{2} Sp_d \hat{D} M^x,
 \end{aligned} \quad (4.9)$$

где введены дифференциальные операторы

$$\hat{L} = \Delta - 3 \frac{\partial^2}{\partial z^2}, \quad \hat{D} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\partial^2}{\partial y^2}. \quad (4.10)$$

Их структура определяется направлением магнитного поля относительно исходной кристаллической решётки, а также количеством учитываемых координационных сфер. В качестве единицы измерения длины выбрана постоянная решётки.

Для отклонения продольной намагниченности от насыщения получаем:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial M^z}{\partial t} &= Sp_d \left( M^x \hat{L} M^y - M^y \hat{L} M^x \right) - \\
 &- 3Sp_d \left( M^x \hat{D} M^y + M^y \hat{D} M^x \right).
 \end{aligned} \quad (4.11)$$

В пренебрежении несекулярными членами гамильтониана (иными словами, оператором  $\hat{D}$ ), уравнения (4.8), (4.9), (4.11) соответствуют классической модели, описанной [10]. Структурно они подобны уравнениям Ландау–Лифшица [15], но, в отличие от последних, получены напрямую на основе квантово-механического подхода. Модель не содержит эмпирических параметров, за исключением параметра интенсивности взаимодействия и гиромагнитного отношения.

При отсутствии дипольных взаимодействий  $p_d = 0$ , и уравнения описывают ларморовскую прецессию без изменения намагниченности:

$$\begin{aligned}
 M^x &= A_x e^{it} + c.c., \\
 M^y &= iA_y e^{it} + c.c., \\
 M^z &= B_0 = \text{const.}
 \end{aligned} \quad (4.12)$$

Зависимость намагниченности от координат при этом определяется только начальным состоянием системы. Варьирование амплитуд намагниченности в (4.12) даёт следующие уравнения:

$$\frac{i}{Sp_d} \frac{\partial A_x}{\partial t} = \left( \hat{L} + \frac{3}{2} \hat{D} \right) A_y + (B \hat{L} A_y - A_y \hat{L} B), \quad (4.13)$$

$$\frac{i}{Sp_d} \frac{\partial A_y}{\partial t} = \left( \hat{L} - \frac{3}{2} \hat{D} \right) A_x + (B \hat{L} A_x - A_x \hat{L} B), \quad (4.14)$$

$$\begin{aligned} \frac{i}{Sp_d} \frac{\partial B}{\partial t} = & e^{2it} (A_y \hat{L} A_x - A_x \hat{L} A_y) + \\ & + (A_y \hat{L} A_x^* + A_x \hat{L} A_y^*) - \\ & - 3e^{2it} (A_y \hat{D} A_x + A_x \hat{D} A_y) - \\ & - (A_y \hat{D} A_x^* - A_x \hat{D} A_y^*) + c.c. \end{aligned} \quad (4.15)$$

В амплитудном уравнении для  $z$ -компоненты присутствуют слагаемые с удвоенной частотой, которыми также обычно пренебрегают при рассмотрении процессов ЯМР [2].

Система уравнений (4.13)–(4.15) допускает решение в форме стоячей волны:  $A_x, A_y, B \propto e^{ikr}$ . Подстановка такой пространственной зависимости сводит действие операторов (4.10) к умножению на комбинации компонент волнового вектора:

$$\hat{L}f = (k^2 - 3k_z^2)f, \quad \hat{D}f = (k_x^2 - k_y^2)f, \quad (4.16)$$

и уравнения сводятся к системе ОДУ:

$$\frac{i}{Sp_d} \frac{dA_x}{dt} = \left[ (k^2 - 3k_z^2) + \frac{3}{2}(k_x^2 - k_y^2) \right] A_y, \quad (4.17)$$

$$\frac{i}{Sp_d} \frac{dA_y}{dt} = \left[ (k^2 - 3k_z^2) - \frac{3}{2}(k_x^2 - k_y^2) \right] A_x, \quad (4.18)$$

$$\frac{i}{Sp_d} \frac{\partial B}{\partial t} = 12(k_x^2 - k_y^2)(1 - \cos 2t)A_x A_y, \quad (4.19)$$

решение которой содержит гармоники с частотами вблизи 0, 1 и 2 (в единицах  $\omega_0$ ):

$$\begin{aligned} A_x = & i \frac{\alpha_+}{\alpha_-} C e^{i\beta t} + c.c., \quad A_y = -i C e^{i\beta t} + c.c., \\ B = & B_0 - 6Sp_d (k_x^2 - k_y^2) \frac{\alpha_+}{\alpha_-} C^2 \times \\ & \times \left[ \frac{e^{2i\beta t}}{\beta} + \frac{e^{2i(1+\beta)t}}{2(1+\beta)} + \frac{e^{-2i(1-\beta)t}}{2(1-\beta)} \right] + c.c., \quad (4.20) \\ \alpha_{\pm} = & Sp_d \left[ (k^2 - 3k_z^2) \pm \frac{3}{2}(k_x^2 - k_y^2) \right], \\ \beta = & \alpha_+ \alpha_-. \end{aligned}$$

Структура полученного решения успешно воспроизводит основную структуру спектра поглоще-

ния спиновой системы (рис. 1) и спектры, полученные при численном моделировании (рис. 2, 3). В формировании сигнала продольной компоненты намагниченности ведущую роль играет несекулярная часть дипольного взаимодействия, тогда как секулярная часть не вносит вклада.

Нелинейный характер уравнений (4.13)–(4.15) допускает также существование солитонных решений, что продемонстрировано в работе [10] в пренебрежении несекулярными слагаемыми, однако они не являются предметом рассмотрения настоящей работы.

## 5. Заключение

На основе двух классических моделей продемонстрирована роль несекулярных членов гамильтониана дипольного взаимодействия в формировании спектра магнитного резонанса. Как при численном моделировании системы классических магнитных моментов с учётом всех парных взаимодействий, так и при аналитическом описании динамики намагниченности спиновой системы в пределе сплошной среды, в спектре, помимо главного отклика на ларморовской частоте, формируются пики вблизи нулевой и удвоенной ларморовской частоты. Их ширина пропорциональна интенсивности дипольного взаимодействия.

Результаты работы подтверждают эффективность использования классических и квазиклассических подходов в описании магниторезонансных явлений и подчёркивают необходимость учёта несекулярной части дипольного взаимодействия для полноты описания динамики спиновых систем.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 17-42-590271) и Министерства образования и науки Пермского края (проект С-26/798).

## Список литературы

1. *Абрагам А.* Ядерный магнетизм. М.: Издательство иностранной литературы, 1963. 551 с.
2. *Сликтер Ч.* Основы теории магнитного резонанса (2-е изд.). М.: Мир, 1981. 448 с.
3. *Pake G. E.* Nuclear resonance absorption in hydrated crystals: fine structure of the proton line. *Journal of Chemical Physics.* 1948. Vol. 16. P. 327–336.
4. *Hogben H. J., Krzystyniak M., Charnock G. T. P., Hore P. J., Kuprov I.* Spinach – a software library for simulation of spin dynamics in large spin systems // *Journal of Magnetic Resonance.* 2008. Vol. 208. N. 2. P. 179–194.
5. *Jensen S. J. K., Platz O.* Free-induction-decay shapes in a dipolar-coupled rigid lattice of infinite nuclear spins // *Physical Review B.* 1973. Vol. 7. 31.
6. *Lundin A. A., Zobov V. E.* Simulation of the nuclear magnetic system of a crystal by the system of

- classical magnetic moments // *Journal of Magnetic Resonance*. 1977. Vol. 26, N. 2. P. 229–235.
7. Elsayed T. A., Fine B. V. Effectiveness of classical spin simulation for describing NMR relaxation of quantum spins // *Physical Review Letters*. 2015. Vol. 91, 094424.
  8. Henner V. K., Klots A., Belozerova T. Simulation of Pake doublet with classical spins and correspondence between the quantum and classical approaches // *European Physical Journal B*. 2016. Vol. 89, 264.
  9. Каганов М. И., Чубуков А. В. Взаимодействующие магны // *Успехи физических наук*. 1987. Т. 153. С. 537–578.
  10. Гиоргадзе Н. П., Хомерики Р. Р. Слабонелинейные волны намагниченности в ядерных спиновых системах с диполь-дипольным взаимодействием // *Физика твердого тела*. 1995. Т. 37, N. 4. С. 929–935.
  11. Belozerova T. S., Demenev A. G., Henner V. K., Kharebov P. V., Khenner E. K., Sumanasekera G. U. Use of supercomputer for modeling coherent processes in magnetic nanostructures // *Computational Materials Science*. 2015. Vol. 102. P. 228–233.
  12. Dyson F. J. General theory of spin-wave interactions // *Physical Review*. 1956. Vol. 102. P. 1217–1231.
  13. Малеев С. В. Рассеяние медленных нейтронов в ферромагнетике // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 1958. Т. 33. № 4. С. 1010–1021.
  14. Рабинович М. И., Трубецков Д. И. Введение в теорию колебаний и волн. Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2000. 560 с.
  15. Aharoni A. *Introduction to the theory of ferromagnetism*. Oxford: Clarendon Press, 2001. 336 p.
  4. Hogben H. J., Krzystyniak M., Charnock G. T. P., Hore P. J., Kuprov I. Spinach – a software library for simulation of spin dynamics in large spin systems. *Journal of Magnetic Resonance*, 2008, vol. 208, no. 2, pp. 179–194.
  5. Jensen S. J. K., Platz O. Free-induction-decay shapes in a dipolar-coupled rigid lattice of infinite nuclear spins. *Physical Review B*, 1973, vol. 7, 31.
  6. Lundin A. A., Zobov V. E. Simulation of the nuclear magnetic system of a crystal by the system of classical magnetic moments. *Journal of Magnetic Resonance*, 1977, vol. 26, no. 2, pp. 229–235.
  7. Elsayed T. A., Fine B. V. Effectiveness of classical spin simulation for describing NMR relaxation of quantum spins. *Physical Review Letters*, 2015, vol. 91, 094424.
  8. Henner V. K., Klots A., Belozerova T. Simulation of Pake doublet with classical spins and correspondence between the quantum and classical approaches. *European Physical Journal B*, 2016, vol. 89, 264.
  9. Kaganov M. I., Chubukov A. V. Interacting magnons. *Soviet Physics Uspekhi*, 1987, vol. 30, pp. 1015–1040.
  10. Giorgadze N. P., Khomeriki R. R. Weakly nonlinear magnetization waves in nuclear spin systems with dipole-dipole interaction. *Physics of the Solid State*, 1995, vol. 37, pp. 504–507.
  11. Belozerova T. S., Demenev A. G., Henner V. K., Kharebov P. V., Khenner E. K., Sumanasekera G. U. Use of supercomputer for modeling coherent processes in magnetic nanostructures. *Computational Materials Science*, 2015, vol. 102, pp. 228–233.
  12. Dyson F. J. General theory of spin-wave interactions. *Physical Review*, 1956, vol. 102, pp. 1217–1231.
  13. Maleev S. V. Scattering of slow neutrons in ferromagnets. *Soviet Physics JETP*, 1958, vol. 6 (33), no. 4, pp. 776–784.
  14. Rabinovich M. I., Trubetskov D. I. *Oscillations and waves in linear and nonlinear systems*. Amsterdam: Springer, 1989. 578 p.
  15. Aharoni A. *Introduction to the theory of ferromagnetism*. Oxford: Clarendon Press, 2001. 336 p.

## References

1. Abragam A. *The principles of nuclear magnetism*. Oxford, UK: Clarendon Press, 1961. 599 p.
2. Slichter P. D. *Principles of Magnetic Resonance*. Springer Series in Solid-State Sciences, Book 1 (3rd ed). New York: Springer. 1990. 658 p.
3. Pake G. E. Nuclear resonance absorption in hydrated crystals: fine structure of the proton line.

## Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:

Циберкин К. Б., Белоzerova Т. С., Хеннер В. К. Классические модели ЯМР спектра // Вестник Пермского университета. Физика. 2018. № 2 (40). С. 13–19. doi: 10.17072/1994-3598-2018-2-13-19

## Please cite this article in English as:

Tsiberkin K. B., Belozerova T. S., Henner V. K. Classical models of NMR spectrum. Bulletin of Perm University. Physics, 2018, no. 2 (40), pp. 13–19. doi: 10.17072/1994-3598-2018-2-13-19